

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11238509 A**(43) Date of publication of application: **31 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

H01M 4/52
C01G 53/04
H01M 4/32

(21) Application number: **10040704**(22) Date of filing: **23 . 02 . 98**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD TOYOTA MOTOR CORP**(72) Inventor: **HAYASHI SEI
MORISHITA NOBUYASU
IKOMA MUNEHISA**

(54) **NICKEL ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR
ALKALINE STORAGE BATTERY AND NICKEL
POSITIVE ELECTRODE USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize significantly further high capacity and prolonged long life by employing nickel hydroxide powder made from nickel sulfate and setting the content of the sulfuric acid radical contained in a crystal of not more than a specific wt.%.

SOLUTION: This is a paste-type Ni positive electrode composed of an active material mixture containing $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder as a main constituent and an electrically conductive supporting body supporting it,

and the content of the sulfuric acid radical contained in crystal is not more than 0.4 wt%. It is preferable that the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ has one kind of element selected from a group of Co, Cd, Zn and Mg dissolved as a solid. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ is provided by having alkali react with an aqueous solution. In order to provide $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dissolving an element such as Co or the like in a solid form, a method to add the acid of an element such as CoSO_4 to be dissolved in a solid form is employed. For removing the sulfuric acid radical from nickel hydroxide, this is accomplished by processing it by the use of an alkaline aqueous solution such as NaOH.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

C 0 1 G 53/04

C 0 1 G 53/04

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-40704

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月23日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 林 聖

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック

イーブイエナジー株式会社内

(72) 発明者 森下 展安

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック

イーブイエナジー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 和郎

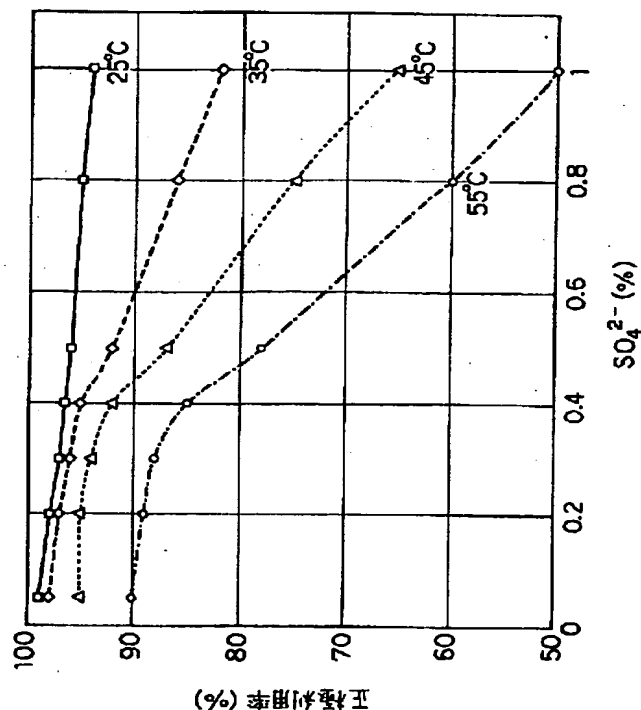
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質とそれを用いたニッケル正極

(57) 【要約】

【課題】 高温雰囲気下での利用率が高く、これまでより幅広い温度範囲で高エネルギー密度で長寿命なアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 硫酸ニッケルから作製された水酸化ニッケルからなり、結晶中に含まれる硫酸根が0.4重量%以下のニッケル電極用活物質。水酸化ニッケルは、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶しているのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸ニッケルから作製された水酸化ニッケル粉末からなり、結晶中に含まれる硫酸根が0.4重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項2】 前記水酸化ニッケルが、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶している請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

【請求項3】 水酸化ニッケル粉末を主成分とする活物質混合物およびこれを支持する電気伝導性の支持体からなるペースト式ニッケル正極であって、前記水酸化ニッケル粉末が、硫酸ニッケルから作製されたもので、結晶中に含まれる硫酸根が0.4重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項4】 前記水酸化ニッケルが、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶している請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池等に用いられるアルカリ蓄電池用ニッケル電極の活物質およびそれを用いたニッケル正極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やPHSおよびノート型コンピューター等の情報機器の爆発的な普及に伴い、高エネルギー密度で、しかも高温雰囲気下での電池特性に優れた二次電池が切望されている。また、電気自動車用の電源としても高エネルギー密度の新しい二次電池の開発が要望されており、幅広い温度雰囲気での使用に適した電池が要望されている。このような要望に応えるために、ニッケル・カドミウム電池（以下ニカド電池という）の分野においては、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の高容量化が進み、また、これより30～60%高容量である発泡メタル式ニッケル正極を用いた高エネルギー密度のニカド電池が開発されている。さらに、負極に水素吸蔵合金を用いた、ニカド電池よりも高容量なニッケル・水素蓄電池が開発されている。このニッケル・水素蓄電池は、焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上の容量を有する。

【0003】これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、焼結式ニッケル多孔体、あるいは高多孔度（90%以上）の3次元の発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～500mAh/cm³であるのに対し、最近の焼結式ニッケル正極のそれは450～500mAh/cm³まで向上し、発泡

メタル式ニッケル正極のそれは550～650mAh/cm³である。しかし、これらのニッケル正極には共通して、常温付近でのエネルギー密度は高いが高温雰囲気でのエネルギー密度が低いという問題がある。この原因は、高温雰囲気下で充電した際、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに充電される反応と同時に酸素発生反応が起こりやすくなるためである。すなわち、正極での酸素発生反応により、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに十分に充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下することによる。

【0004】この問題を解決するために、以下の方法が提案されている。

(1) 正極中に酸化カドミウム粉末や水酸化カドミウム粉末を添加する方法。

(2) 水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法（特開昭61-104565）。

(3) 正極中にイットリウム、インジウム、アンチモン、バリウムまたはベリリウムの化合物を含有させる方法（特開平4-248973）。

【0005】前記(1)および(2)の方法は、水酸化ニッケル粉末に接触させて、または水酸化ニッケル粉末の内部に、カドミウム酸化物を存在させることにより、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率を向上させようとするものである。この方法によると、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率は80%程度である。高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率をさらに向上させるためには、水酸化ニッケル内部やニッケル正極中へのカドミウム酸化物の添加量を増大させる必要がある。しかし、カドミウム酸化物の添加量を増大させることにより、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率を90%程度まで向上できるが、逆に常温付近での水酸化ニッケルの利用率が低下するという問題がある。また、近年環境問題の観点から、重金属であるカドミウムを含有しないニッケル・水素蓄電池が注目されている。したがって、ニッケル・水素蓄電池には、カドミウム酸化物を添加したニッケル正極の使用は適当でない。

【0006】前記(3)の方法は、活物質であるニッケル酸化物の表面にイットリウム、インジウム、アンチモン等の化合物が吸着し、高温雰囲気下の充電における競争反応である酸素発生を過電圧を増大させ、水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの充電効率を高め、高温雰囲気下の利用率を向上させる効果を期待したものである。しかし、単にこの方法を適用しても、ペースト中の添加剤の分布状態が不均一であったりして、前記の期待に添った効果が十分に得られない。顕在的な効果を得るためには多量の添加剤が必要となるので、電池の高容量化の妨げになっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問

題を解決し、アルカリ蓄電池のさらなる高容量化および長寿命化を図ることができるニッケル電極の水酸化ニッケル活物質を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、活物質である水酸化ニッケル粉末に含まれる不純物、特に硫酸ニッケルから作製された水酸化ニッケル粉末中の不純物硫酸根(SO_4^{2-})の量が電極特性と相関性があることに注目し、硫酸根の量を規制することにより、水酸化ニッケルの高温雰囲気下での充電効率を向上し、しかも長寿命化に効果があることを見いだしたことに基づくものである。本発明のニッケル電極活物質は、硫酸ニッケルから作られた水酸化ニッケル粉末からなり、その結晶中に含まれる SO_4^{2-} が0.4重量%（以下単に%で表す。）以下であることを特徴とする。ここに用いる水酸化ニッケルは、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶した固溶体であることが好ましい。本発明によれば、高温雰囲気下での正極活物質の利用率が向上し、従来の添加剤の減少分に相当する水酸化ニッケルの充填量を増大させることができる。その結果、幅広い温度雰囲気下で使用可能な高性能なアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いる水酸化ニッケルは、硫酸ニッケル水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリを反応させることにより得ることができる。硫酸ニッケル水溶液には、あらかじめアンモニアを錯形成剤として添加することが好ましい。また、コバルトなどの元素を固溶した水酸化ニッケルを得るには、通常硫酸ニッケル水溶液に硫酸コバルトなどの固溶させようとする元素の塩を添加する方法が採られる。こうして硫酸ニッケルを原料として得られる水酸化ニッケルから硫酸根を除去するには、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液で処理することにより達成できる。この処理に用いるアルカリ水溶液のpH、処理時間、処理回数などにより硫酸根の除去の程度を制御することができる。

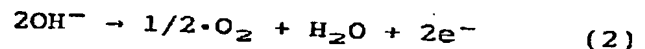
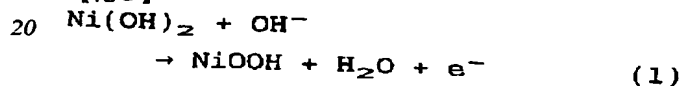
【0010】上のようにして得られる水酸化ニッケル粉末の結晶中に含まれる SO_4^{2-} の量が減少すると、水酸化ニッケルの結晶の乱れは減少し結晶は均一になり、したがって、充放電による電気化学反応は均一に起こるようになる。また、結晶成長が均一になると、欠陥や乱れも減少し、導電性も向上すると考えられる。図1は、結晶中に含まれる SO_4^{2-} の量とX線回折における(001)面回折線の強度の関係を示す。図1から明らかなように、 SO_4^{2-} の量が減少すると水酸化ニッケル結晶の(001)面回折線の強度が大きくなり、(001)面方向の結晶の乱れが減少することがわかる。図2は、水酸化ニッケルの結晶構造のモデルを示す。水酸化ニッケル結晶の中に存在する SO_4^{2-} は、主に図に示すように

存在すると考えられ、 SO_4^{2-} の量を減らすことにより、従来の水酸化ニッケルに比べ(001)面方向の結晶成長が優れ、(001)面方向の結晶の均一性は増加する。水酸化ニッケルの結晶の乱れが少なく、水酸化ニッケルの結晶自体の導電性が向上したものと考えられる。

【0011】また、結晶の乱れが少ないことから水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの反応も均一に起こると推測される。特に、高温雰囲気下での充電効率に影響する水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの充電反応(式1)との競争反応である酸素発生反応(式2)は、水酸化ニッケルの導電性を向上すること、および充電反応を均一にすることにより、抑制することができる。また、充放電反応が均一に行われることにより、活物質の過充電によるγタイプのオキシ水酸化ニッケルの生成は抑制され、活物質の膨潤等を抑え、寿命特性が向上する。

【0012】

【化1】



【0013】水酸化ニッケルが、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶した固溶体であると、それぞれの固溶元素の効果や相乗効果により酸素発生過電位が高くなり、酸素発生反応が抑制され、高温雰囲気下での充電効率は一層向上する。このように本発明の水酸化ニッケル粉末を用いることにより、幅広い温度で使用可能な長寿命のアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。

【0014】

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。

《実施例1》本実施例に用いた水酸化ニッケルは、硫酸ニッケル水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、攪拌することにより作製した。ニッケルイオン等の金属イオンの安定化のために、硫酸ニッケル水溶液にはアンモニアを錯形成剤として添加している。上記のようにして同じ条件で作製した水酸化ニッケルをそれぞれ異なるpHの水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理し、水酸化ニッケル中の硫酸イオン等のアニオンを除去し、水洗し、乾燥したものを実験に用いることとした。pH13.0～14.0の水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理を行う時間や回数等により、水酸化ニッケルの SO_4^{2-} 含有量をコントロールすることができる。アルカリ処理を行わない水酸化ニッケルの SO_4^{2-} 含有量は1.0～1.2%であった。これらの水酸化ニッケルの平均粒子径は約10μmの球状である。表1は実験に用いた

水酸化ニッケルの SO_4^{2-} -量を示す。なお、 SO_4^{2-} -量はICP発光分析により硫黄(S)量から換算したものと、イオンクロマトグラフィーによって定量したものをを用いた。双方の分析結果に違いはみられなかった。

【0015】

【表1】

No.	SO_4^{2-} (%)
1	0.05
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
6	0.8
7	1.0

【0016】ニッケル正極は、以下のように作製した。上で作製した水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末と酸化亜鉛粉末とを重量比で100:7:5:3の割合で混合した。この混合物に水を加えて練合しペースト状にし、支持体である多孔度95%、面密度450g/cm²の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、所定の寸法(厚さ;0.5mm/幅;35mm/長さ;110mm)に切断して1000mAhの理論容量を有するニッケル正極を作製した。次に、上記のように作製した正極を用いて、電池容量が正極で規制された1000mAhの理論容量をもつAAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を構成した。作製した電池の構造を図3に示す。図中、10は極板群を表す。この極板群は、水素吸蔵合金(MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3};Mm;ミッシュメタル)を使用した負極11、上記のように作製したニッケル正極12、および両極間に介在させたスルホン化されたポリプロピレンセパレータを渦巻き状に旋回したものであり、負極端子を兼ねるケース14に挿入されている。ケース14は、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを20g/lの割合で溶解したアルカリ電解液を前記極板群に2.0cm³注液した後、安全弁18および端子部19を備えた封口板16により封口されている。15は極板群とケースを絶縁する絶縁板、17はガスケット、20は正極12と封口板16とを電気的に接続する正極集電体を示す。

【0017】このようにして各種正極を用いた電池を作製し、正極活物質の利用度を調べた。25、35、45、および55℃の各温度雰囲気下で0.1Cの充電率で15時間充電した後、25℃の温度雰囲気下で3時間放置し、その後、25℃の温度雰囲気下で0.2Cの放電率で1.0Vまで放電した。以上の条件で充放電を行った各電池の各温度雰囲気下における2サイクル目の放電容量を求めた。これをもとに正極に用いた水酸化ニッ

ケル粉末中の SO_4^{2-} と正極利用率との関係を図4に示す。正極利用率は、次式によって算出した。

【0018】正極利用率(%)=放電容量(Ah)/正極理論容量(Ah)

【0019】図4に示すように、 SO_4^{2-} -量が減少すると高温時のニッケル正極の利用率は向上することがわかる。特に、 SO_4^{2-} -量が0.4%以下の場合、35、45、55℃でのニッケル正極利用率は安定している。また、 SO_4^{2-} -量が0.2%以下の場合、一定に近い値に落ち着くことがわかる。よって、 SO_4^{2-} -量が0.4%以下であれば本発明の効果を奏することができ、 SO_4^{2-} -量が0.2%以下になれば特によい。

【0020】次に、表1に示す SO_4^{2-} -含有量のNo.1、4、5、7の電池について25、45℃の温度雰囲気下で1Cの充電率で1.3時間充電し、1Cの放電率で1.0Vまで放電する充放電を繰り返した。充放電にともなう放電容量の変化を図5および図6に示す。図5および図6から明らかなように、No.1、4の電池は、25℃および45℃の温度雰囲気において500サイクルを経過しても高容量を維持しており、さらにサイクル寿命を繰り返した結果、800~900サイクルまで初期の放電容量の50%以上を示した。一方、No.5、7の電池については、徐々に容量が低下して200~400サイクルで放電容量が初期の50%以下になった。よって SO_4^{2-} -量を減らすことにより、水酸化ニッケルの結晶の乱れが少なくなり充放電反応が均一に起きているためサイクル寿命が向上したと考えられる。このように水酸化ニッケルの SO_4^{2-} -量を0.4%以下にすると、高温雰囲気下での充電効率が向上し、また長寿命化が可能になった。なお、正極利用率を向上させるためには SO_4^{2-} -量が少ない方がより好ましく、 SO_4^{2-} -量が0.3%以下になると、正極利用率は95%以上になる。

【0021】《実施例2》コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムからなる群より選ばれた1種または2種の元素を固溶した球状の水酸化ニッケル固溶体粉末を作製した。この水酸化ニッケルの作製は、実施例1における硫酸ニッケル水溶液に固溶させようとする元素の硫酸塩を溶解させた他は実施例1と同様である。得られた水酸化ニッケルの固溶元素の量および SO_4^{2-} -量を表2に示す。

【0022】

【表2】

No.	固溶元素等 (%)				
	Co	Zn	Cd	Mg	SO ₄ ²⁻
11	0	0	0	0	0.30
12	1	0	0	0	0.27
13	0	1	0	0	0.32
14	0	0	1	0	0.31
15	0	0	0	1	0.30
16	0	0	0	0	0.28
17	1	1	0	0	0.25
18	1	0	1	0	0.32
19	1	0	0	1	0.30

【0023】これらの水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と水酸化コバルト粉末と酸化亜鉛粉末とを重量比100:7:5:3の割合で混合し、実施例1と同様にして各種正極板を作製した。そして、それぞれの正極を用いて実験用の電池を作製した。これらの電池を25, 35, 45, および55℃の各温度雰囲気下で1Cの充電率で1.3時間充電し、1Cの放電率で1.0Vまで放電する充放電を繰り返し、初期の放電容量に対し50%劣化した時点で電池寿命とした。サイクル寿命を調べた結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

No.	サイクル寿命 (サイクル)			
	25℃	35℃	45℃	55℃
11	900	760	650	455
12	980	850	720	550
13	975	840	715	530
14	990	860	725	555
15	950	855	730	550
16	955	860	720	540
17	960	835	710	530
18	975	845	705	520
19	980	860	720	520

【0025】表3から明らかなように、コバルト、カドミウム、亜鉛、およびマグネシウムのうち1種以上の元素を固溶した水酸化ニッケルを正極に用いた電池は、これらの元素を全く固溶していないものと比べ高温雰囲気下でのサイクル寿命は向上している。このように水酸化ニッケルの改良に固溶元素を加えることにより、幅広い温度雰囲気下で容量の安定した長寿命な電池をつくることができる。上記の実施例では、コバルト、カドミウム、亜鉛、マグネシウムのうちの1種及び2種の元素を固溶したものについて示したが、3種以上の元素を固溶した場合でも同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、幅広い温度範囲で高容量が得られ、サイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】水酸化ニッケル粉末のSO₄²⁻含有量と(001)面回折強度の関係を示す図である。

【図2】水酸化ニッケルの結晶構造のモデルを示す図である。

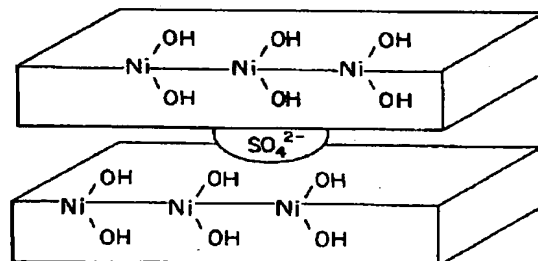
【図3】本発明の実施例におけるニッケル・水素蓄電池の要部を切欠した分解斜視図である。

【図4】水酸化ニッケルのSO₄²⁻含有量と各種温度におけるニッケル正極の利用効率の関係を示す図である。

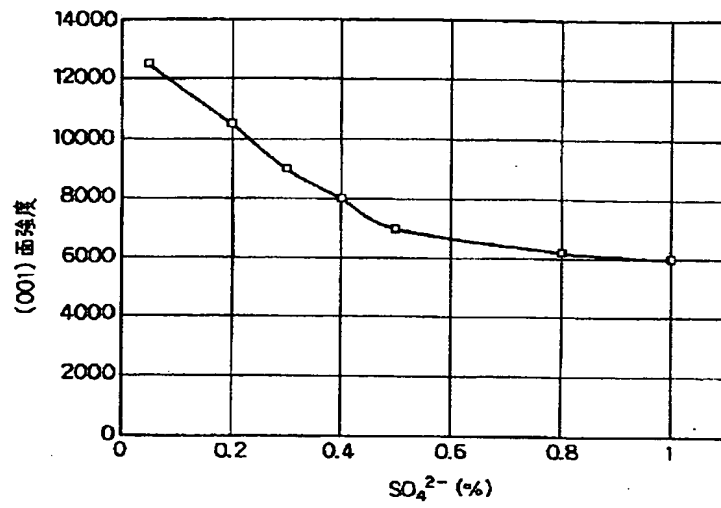
【図5】本発明の実施例における各種ニッケル正極を用いた電池の25℃雰囲気下での充放電サイクルにともなう放電容量の変化を示す図である。

【図6】本発明の実施例における各種ニッケル正極を用いた電池の45℃雰囲気下での充放電サイクルにともなう放電容量の変化を示す図である。

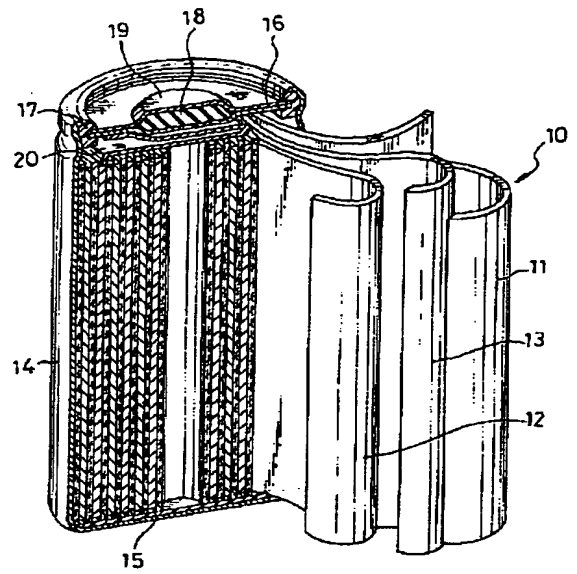
【図2】



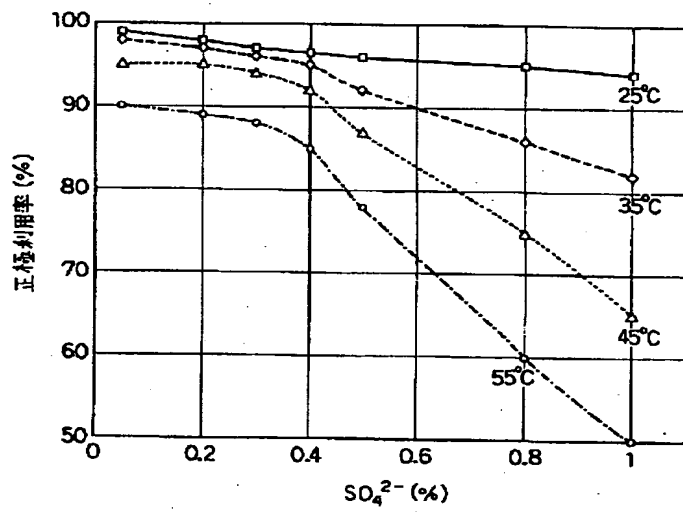
【図1】



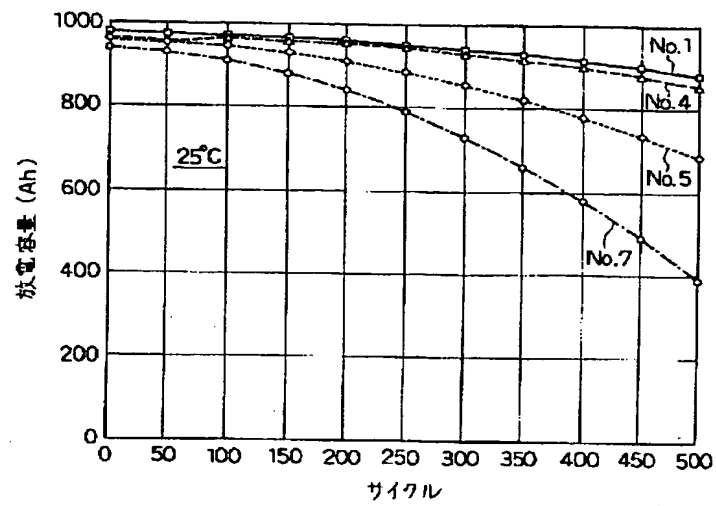
【図3】



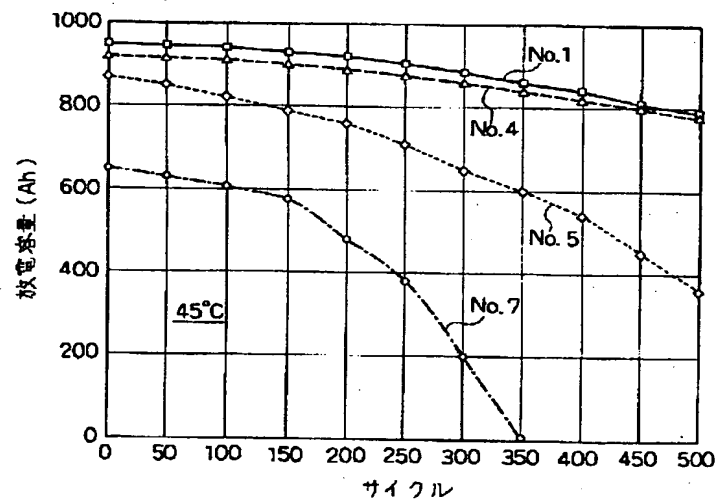
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 生駒 宗久

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
イーブイエナジー株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the active material of the nickel electrode for alkaline batteries used for nickel and a hydrogen battery, a nickel cadmium battery, etc., and the nickel positive electrode using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it is anxious for the rechargeable battery which is high-energy density and was moreover excellent in the cell property under elevated-temperature atmosphere with the explosive spread of information machines and equipment, such as a cellular phone, and PHS, a note type computer. Moreover, development of a rechargeable battery with high-energy density new also as a power supply for electric vehicles is demanded, and the cell suitable for use in a broad temperature atmosphere is demanded. in order to meet such a request, in the field of a nickel cadmium battery (henceforth a nickel-ccadomium battery), high capacity-ization of the nickel-ccadomium battery using the conventional sintering formula nickel positive electrode should progress, and be fastidious -- the nickel-ccadomium battery of high-energy density using the foaming metal formula nickel positive electrode which is 30 - 60% high capacity of twists is developed Furthermore, the nickel and the hydrogen battery high capacity [nickel-ccadomium battery] which used the hydrogen storing metal alloy for the negative electrode are developed. This nickel and hydrogen battery have the capacity more than the double precision of the nickel-ccadomium battery which used the sintering formula nickel positive electrode.

[0003] These high capacity alkaline batteries have filled up the sintering formula nickel porous body, or the 3-dimensional foaming nickel porous body and nickel fiber porous body of high porosity (90% or more) with nickel hydroxide powder with high density in order to raise the energy density of a positive electrode. Consequently, it of the latest sintering formula nickel positive electrode improves to 450 - 500 mAh/cm³ to the energy density of the conventional sintering formula nickel positive electrode being 400 - 500 mAh/cm³, and it of a foaming metal formula nickel positive electrode is 550 - 650 mAh/cm³. However, in common, although the energy density near ordinary temperature is high in these nickel positive electrodes, there is a problem of a low in the energy density in elevated-temperature atmosphere in them. This cause is for an oxygen-evolution reaction to become easy to occur simultaneously with the reaction nickel hydroxide is charged by whose oxy-nickel hydroxide, when it charges under elevated-temperature atmosphere. That is, nickel hydroxide is not fully charged by oxy-nickel hydroxide by the oxygen-evolution reaction in a positive electrode, but it is because the utilization factor of nickel hydroxide falls.

[0004] The following methods are proposed in order to solve this problem.

- (1) How to add cadmium-oxide powder and cadmium-hydroxide powder all over a positive electrode.
- (2) How (JP,61-104565,A) to make a cadmium oxide contain inside nickel hydroxide powder.
- (3) How (JP,4-248973,A) to make the compound of an yttrium, an indium, antimony, barium, or beryllium contain all over a positive electrode.

[0005] The above (1) and the method of (2) tend to raise the utilization factor of the nickel hydroxide under elevated-temperature atmosphere by making nickel hydroxide powder contact or making a cadmium oxide exist in the interior of nickel hydroxide powder. According to this method, the utilization factor of the nickel hydroxide under elevated-temperature atmosphere is about 80%. In order to raise further the utilization factor of the nickel hydroxide under elevated-temperature atmosphere, it is necessary to increase the addition of the cadmium oxide to the inside of the interior of nickel hydroxide, or a nickel positive electrode. However,

although the utilization factor of the nickel hydroxide under elevated-temperature atmosphere can be improved to about 90% by increasing the addition of a cadmium oxide, there is a problem that the utilization factor of the nickel hydroxide near ordinary temperature falls conversely. Moreover, the nickel and the hydrogen battery which does not contain the cadmium which is heavy metal attract attention from a viewpoint of an environmental problem in recent years. Therefore, use of the nickel positive electrode which added the cadmium oxide is not appropriate for nickel and a hydrogen battery.

[0006] Compounds, such as an yttrium, an indium, and antimony, stick to the front face of the nickel oxide which is an active material, and the method of the above (3) increases the overvoltage of the oxygen evolution which is the competitive reaction in the charge under elevated-temperature atmosphere, raises the charging efficiency to the oxy-nickel hydroxide of nickel hydroxide, and expects the effect which raises the utilization factor under elevated-temperature atmosphere. However, even if it only applies this method, the effect to which the distribution state of the additive under paste was uneven, and answered the aforementioned expectation is not fully acquired. Since a lot of additives were needed in order to acquire an actual effect, it had become the hindrance of high-capacity-izing of a cell.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves these problems and aims at offering the nickel hydroxide active material of the nickel electrode which can attain the further high-capacity-izing and further reinforcement of an alkaline battery.

[0008]

[Means for Solving the Problem] By regulating the amount of a sulfuric-acid solution paying attention to the electrode characteristic and functionality having the amount of the impurity sulfuric-acid solution in the impurity contained in the nickel hydroxide powder which is an active material, especially the nickel hydroxide powder produced from the nickel sulfate (SO42-), this invention improves the charging efficiency under the elevated-temperature atmosphere of nickel hydroxide, and is based on having found out that an effect was moreover in reinforcement. The nickel electrode active material of this invention consists of nickel hydroxide powder made from the nickel sulfate, and is characterized by SO42- contained during the crystal being below 0.4 % of the weight (it only expressing with % below.). As for the nickel hydroxide used here, it is desirable that it is the solid solution which dissolved cobalt, cadmium, zinc, and at least one sort of elements chosen from the group which consists of magnesium. According to this invention, the utilization factor of the positive active material under elevated-temperature atmosphere can improve, and the fill of the nickel hydroxide equivalent to the decrement of the conventional additive can be increased. Consequently, an usable highly efficient alkaline battery can be offered under a broad temperature atmosphere.

[0009]

[Embodiments of the Invention] The nickel hydroxide used for this invention can be obtained by making alkali, such as a sodium hydroxide, react to nickel-sulfate solution. In nickel-sulfate solution, it is desirable to add ammonia as a complexing agent beforehand. Moreover, in order to obtain the nickel hydroxide which dissolved elements, such as cobalt, the method of adding the salt of the element which is going to make nickel-sulfate solution usually dissolve [cobalt sulfate] is taken. In this way, in order to remove a sulfuric-acid solution from the nickel hydroxide obtained considering a nickel sulfate as a raw material, it can attain by processing with alkaline-water solutions, such as a sodium hydroxide. The grade of removal of a sulfuric-acid solution is controllable by pH of the alkaline-water solution used for this processing, the processing time, the number of times of processing, etc.

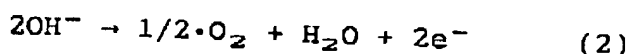
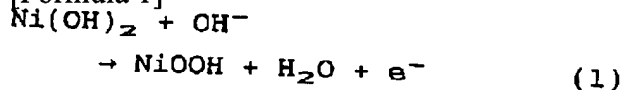
[0010] If the amount of SO42- contained during the crystal of the nickel hydroxide powder obtained as mentioned above decreases, the disorder of the crystal of nickel hydroxide will decrease, and a crystal will become uniform, therefore the electrochemical reaction by charge and discharge will come to occur uniformly. Moreover, if a crystal growth becomes uniform, a defect and disorder will also decrease and it will be thought that conductivity also improves. Drawing 1 shows the amount of SO42- contained during a crystal, and the relation of the intensity of the field diffraction line in an X diffraction (001). It turns out that the intensity of the field (001) diffraction line of a nickel hydroxide crystal will become large if the amount of SO42- decreases so that clearly from drawing 1, and disorder of the crystal of the direction of a field (001) decreases. Drawing 2 shows the model of the crystal structure of nickel hydroxide. SO42 which exists in a nickel hydroxide crystal - By thinking that it exists as mainly shown in drawing, and reducing the amount of SO42-, compared with conventional nickel hydroxide (001), the crystal growth of the direction of a field is excellent, and the homogeneity of the crystal of the direction of a field (001) increases. Disorder of the crystal of nickel hydroxide

is considered that were few and the conductivity of the crystal of nickel hydroxide itself improved.

[0011] Moreover, since there is little disorder of a crystal, it is surmised that the reaction from nickel hydroxide to oxy-nickel hydroxide also occurs uniformly. It is thought that especially the oxygen-evolution reaction (formula 2) that is competitive reaction with the charge reaction (formula 1) from nickel hydroxide to the oxy-nickel hydroxide which influences the charging efficiency under elevated-temperature atmosphere can be suppressed improving the conductivity of nickel hydroxide and by making a charge reaction uniform, and its charging efficiency improves. Moreover, by performing a charge-and-discharge reaction uniformly, generation of the gamma type oxy-nickel hydroxide by the surcharge of an active material is suppressed, and stops the swelling of an active material etc., and its life property improves.

[0012]

[Formula 1]



[0013] An oxygen-evolution overpotential becomes it high that it is the solid solution to which nickel hydroxide dissolved cobalt, cadmium, zinc, and at least one sort of elements chosen from the group which consists of magnesium according to the effect and the synergistic effect of each dissolution element, an oxygen-evolution reaction is suppressed, and the charging efficiency under elevated-temperature atmosphere improves further. Thus, by using the nickel hydroxide powder of this invention, it becomes possible to offer an usable long lasting alkaline battery at broad temperature.

[0014]

[Example] Hereafter, the example explains this invention.

<<example 1>> The nickel hydroxide used for this example was produced by mixing and agitating nickel-sulfate solution and sodium-hydroxide solution. For stabilization of metal ions, such as nickel ion, ammonia is added as a complexing agent in nickel-sulfate solution. We carried out the alkali treatment of the nickel hydroxide produced on the same conditions as mentioned above in the sodium-hydroxide solution of pH different, respectively, and decided to remove and rinse anions, such as a sulfate ion in nickel hydroxide, and to use the dry thing for an experiment. The SO42-content of nickel hydroxide is controllable with time to perform an alkali treatment in the sodium-hydroxide solution of pH 13.0-14.0, the number of times, etc. The SO42-content of the nickel hydroxide which does not perform an alkali treatment was 1.0 - 1.2%. The mean particle diameter of these nickel hydroxide is about 10-micrometer spherical. Table 1 shows the amount of SO42- of the nickel hydroxide used for the experiment. In addition, the amount of SO42- used what was converted from the amount of sulfur (S) by ICP AEM, and the thing which carried out the fixed quantity by the ion chromatography. The difference was found by not both analysis results.

[0015]

[Table 1]

No.	SO ₄ ²⁻ (%)
1	0.05
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
6	0.8
7	1.0

[0016] The nickel positive electrode was produced as follows. The nickel hydroxide powder and cobalt powder which were produced in the top, cobalt hydroxide powder, and zinc-oxide powder were mixed at a rate of 100:7:5:3 by the weight ratio. Water was added and kneaded into this mixture, and it was made the shape of a paste, and was filled up to the letter nickel porous body of foaming of 95% of porosity, and surface density 450 g/cm² which is a base material, and the nickel positive electrode which cuts in a predetermined size (thickness;

0.5mm/width-of-face; 35mm / length; 110mm), and has the geometric capacity of 1000mAh(s) was produced after dryness and pressurization. Next, the closed mold nickel and the hydrogen battery of AA size in which cell capacity has the geometric capacity of 1000mAh(s) regulated in the positive electrode were constituted using the positive electrode produced as mentioned above. The structure of the produced cell is shown in drawing 3. Ten express a group of electrode among drawing. This group of electrode circles in the sulfonated polypropylene separator which was made to intervene between the negative electrode 11 which used the hydrogen storing metal alloy (MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}aluminum 0.3, Mm; misch metal), the nickel positive electrode 12 produced as mentioned above, and two poles in the shape of a whorl, and is inserted in the case 14 which serves as a negative-electrode terminal. After specific gravity pours the alkali electrolytic solution which dissolved the lithium hydroxide in the potassium-hydroxide solution which is 1.3 at a rate of 20g/1 three times 2.0cm in the aforementioned group of electrode, the obturation board 16 equipped with the relief valve 18 and the terminal area 19 obturates the case 14. The positive-electrode charge collector to which the electric insulating plate with which 15 insulates a group of electrode and a case, and 17 connect a gasket to, and 20 connects a positive electrode 12 and the obturation board 16 electrically is shown.

[0017] Thus, the cell using various positive electrodes was produced and the utilization factor of a positive active material was investigated. After charging by the charging rate of 0.1C for 15 hours under 25, 35, 45, and each 55-degree C temperature atmosphere, it was left under 25-degree C temperature atmosphere for 3 hours, and discharged to 1.0V with the discharge rate of 0.2C under 25-degree C temperature atmosphere after that. The service capacity of the two-cycle eye under each temperature atmosphere of each cell which performed charge and discharge the above condition was calculated. The relation between SO₄²⁻ in the nickel hydroxide powder used for the positive electrode based on this and a positive-electrode utilization factor is shown in drawing 4. The positive-electrode utilization factor was computed by the following formula.

[0018] Positive-electrode utilization factor (%) = service-capacity (Ah) / positive-electrode geometric capacity (Ah)

[0019] As shown in drawing 4, when the amount of SO₄²⁻ decreases, it turns out that the utilization factor of the nickel positive electrode at the time of an elevated temperature improves. Especially, when the amount of SO₄²⁻ is 0.4% or less, 35 and the 45 or 55-degree C nickel positive-electrode utilization factor are stable. Moreover, when the amount of SO₄²⁻ is 0.2% or less, it falls and wears to an uniformly near value, and Lycium chinense is known. Therefore, it is a book if the amount of SO₄²⁻ is 0.4% or less.

[0020] Next, the charge and discharge which charge by the charging rate of 1C under 25 or 45-degree C temperature atmosphere for 1.3 hours about No.1 of the SO₄²⁻-content shown in Table 1 and the cell of 4, 5, and 7, and discharge to 1.0V with the discharge rate of 1C were repeated. Change of the service capacity accompanying charge and discharge is shown in drawing 5 and drawing 6. clear from drawing 5 and drawing 6 -- as -- No. -- 1 or 4 cells showed 50% or more of early service capacity up to 800 to 900 cycle, as a result of maintaining high capacity and repeating a cycle life further, even if it passed 500 cycles in temperature atmosphere (25 degrees C and 45 degrees C) on the other hand -- No. -- about 5 or 7 cells, capacity fell gradually and service capacity became 50% or less of the first stage in 200 to 400 cycle Therefore, by reducing the amount of SO₄²⁻, since the disorder of the crystal of nickel hydroxide decreased and the charge-and-discharge reaction has occurred uniformly, it is thought that the cycle life improved. Thus, when the amount of SO₄²⁻ of nickel hydroxide was made 0.4% or less, the charging efficiency under elevated-temperature atmosphere improved, and reinforcement became possible. In addition, if the direction with few amounts of SO₄²⁻ is more desirable and the amount of SO₄²⁻ becomes 0.3% or less in order to raise a positive-electrode utilization factor, a positive-electrode utilization factor will become 95% or more.

[0021] <<example 2>> The spherical nickel hydroxide solid-solution powder which dissolved one sort or two sorts of elements chosen from the group which consists of cobalt, cadmium, zinc, and magnesium was produced. Production of this nickel hydroxide dissolved the sulfate of the element which is going to make the nickel-sulfate solution in an example 1 dissolve, and also is the same as that of an example 1. The amount of the dissolution element of nickel hydroxide and the amount of SO₄²⁻ which were obtained are shown in Table 2.

[0022]

[Table 2]

No.	固溶元素等 (%)				
	Co	Zn	Cd	Mg	SO ₄ ²⁻
11	0	0	0	0	0.30
12	1	0	0	0	0.27
13	0	1	0	0	0.32
14	0	0	1	0	0.31
15	0	0	0	1	0.30
16	0	0	0	0	0.28
17	1	1	0	0	0.25
18	1	0	1	0	0.32
19	1	0	0	1	0.30

[0023] These nickel hydroxide powder, cobalt powder, cobalt hydroxide powder, and zinc-oxide powder were mixed at a rate of the weight ratio 100:7:5:3, and various positive-electrode boards were produced like the example 1. And the cell for an experiment was produced using each positive electrode. These cells were charged by the charging rate of 1C for 1.3 hours under 25, 35, 45, and each 55-degree C temperature atmosphere, and the charge and discharge which discharge to 1.0V with the discharge rate of 1C were repeated, and when it deteriorated 50% to early service capacity, it considered as the battery life. The result which investigated the cycle life is shown in Table 3.

[0024]

[Table 3]

No.	サイクル寿命 (サイクル)			
	25℃	35℃	45℃	55℃
11	900	760	650	455
12	980	850	720	550
13	975	840	715	530
14	990	860	725	555
15	950	855	730	550
16	955	860	720	540
17	960	835	710	530
18	975	845	705	520
19	980	860	720	520

[0025] Compared with that to which cobalt, cadmium, zinc, and the cell that used for the positive electrode the nickel hydroxide which dissolved one or more sorts of elements among magnesium are not dissolving these elements at all, the cycle life under elevated-temperature atmosphere is improving so that clearly from Table 3. Thus, by adding a dissolution element to improvement of nickel hydroxide, the long lasting cell whose capacity was stable under a broad temperature atmosphere can be built. Although the above-mentioned example showed what dissolved one sort and two sorts of elements of cobalt, cadmium, zinc, and the magnesium, even when three or more sorts of elements are dissolved, it cannot be overemphasized that the same effect is acquired.

[0026]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, high capacity is obtained by the broad temperature requirement, and the nickel positive electrode for alkaline batteries excellent in the cycle life can be offered.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nickel electrode active material for alkaline batteries characterized by the sulfuric-acid solution rootless [from the nickel hydroxide powder produced from the nickel sulfate] and contained during a crystal being 0.4 or less % of the weight.

[Claim 2] The nickel electrode active material for alkaline batteries according to claim 1 to which the aforementioned nickel hydroxide is dissolving cobalt, cadmium, zinc, and at least one sort of elements chosen from the group which consists of magnesium.

[Claim 3] The nickel positive electrode for alkaline batteries characterized by being the paste formula nickel positive electrode which consists of a base material of the electrical conductivity which supports the active material mixture and this which make nickel hydroxide powder a principal component, and the sulfuric-acid solution which the aforementioned nickel hydroxide powder was produced from the nickel sulfate, and is contained during a crystal being 0.4 or less % of the weight.

[Claim 4] The nickel positive electrode for alkaline batteries according to claim 3 where the aforementioned nickel hydroxide is dissolving cobalt, cadmium, zinc, and at least one sort of elements chosen from the group which consists of magnesium.

[Translation done.]